

**Alloys of cyclo-olefin] polymers and polyolefin(s)**

Publication number: DE4213219

Publication date: 1993-10-28

Inventor: EPPLE ULRICH DR (DE); BREKNER MICHAEL-

JOACHIM DR (DE)

Applicant: HOECHST AG (DE)

Classification:

- International:


C08F293/00; B32B27/32; C08F4/64; C08F4/68;  
C08F297/08; C08J5/00; C08L23/02; C08L45/00;  
C08L53/00; C08L65/00; C08L23/00; C08F293/00;  
B32B27/32; C08F4/00; C08F297/00; C08J5/00;  
C08L23/00; C08L45/00; C08L53/00; C08L65/00;  
C08L23/00; (IPC1-7): C08F4/642; C08F4/646;  
C08J5/00; C08L53/00; C08F4/64; C08F4/68;  
C08F297/08; C08J3/20; C08L23/02; C08L45/00;  
C08L65/00; C08L9/00; C08L23/02; C08L25/00;  
C08L51/06

- European: C08F297/08; C08L45/00; C08L53/00; C08L65/00

Application number: DE19924213219 19920422

Priority number(s): DE19924213219 19920422

Also published as:

 RU2072363 (C1)

Report a data error here

**Abstract of DE4213219**

Producing polymer alloys (I) comprises combining finely divided cyclo-olefin copolymers (A) and finely divided poly-olefins (B) and processing the mixt. at elevated temp. under the action of shear forces. Block copolymers (A1) are prep. by (co)polymerisation of 0.1-95 wt.% monomer(s) of formula (IIA-F), 0-95 wt.% cyclo-olefin of formula (III) and 0-99 wt.% acyclic olefin(s) of formula (IV) at -78 to 150 deg.C and 0.01-64 bar in the presence of a catalyst system contg. a co-catalyst (C) and a metallocene (M); when the block copolymer has M2/Mn below 2, the monomer/comonomer ratio is changed by at least 10% or another monomer of formula (II-IV) is added, and the prod. is isolated. 0.1-99 wt.% (IA) is combined with 0-95 wt.% (B). 0-95 wt.% cyclo-olefin polymer contg. the above monomers which is not a block copolymer (A2), and opt. additives, and the mixt. is processed as above. Pref. (B) are poly-1-olefins, esp. polyethylene (PE), 0-50 pts. wt. HDPE, or polypropylene (PP), isotactic PP. (I) are made by combining 1-55 pts. wt. (A1), 10-80 pts. wt. (B) and 10-80 pts. wt. (A2), pref. with ratio (B)/(A1) = at least 1:1. (M) is a metallocene of formula (V) (where M1 = Ti, Zr, Hf, V, Nb or Ta; R14, R15 = H, halo, 1-10C alkyl or alkoxy, 6-10C aryl or aryloxy, 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkaryl, or 8-40C aralkenyl; R16, R17 = mono- or poly-nuclear hydrocarbon residue which can form a sandwich structure with M1; R18 = M2R19R20, -M2R19R20-M2R19R20, -M2R19R20-C(R21)2-, -CR19R20-, -O-M2R19R20-, CR19R20-CR19R20-, =BR19-, -AR19-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO2-, =NR19, =CO, =PR19 or =P(O)R19 (with R19-R21 = H, halo, 1-10C alkyl, alkoxy or fluoroalkyl, 6-10C aryl or fluoroaryl, 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkaryl, or 8-40C aralkenyl, or R19/R20 or R19/R21 form part of a ring; M2 = Si, Ge or Sn).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 13 219 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 13 219.3  
㉔ Anmeldetag: 22. 4. 92  
㉕ Offenlegungstag: 28. 10. 93

⑤① Int. Cl.<sup>9</sup>:  
**C 08 L 53/00**

C 08 L 23/02  
C 08 L 45/00  
C 08 L 65/00  
C 08 J 3/20  
C 08 F 297/08  
C 08 F 4/64  
C 08 F 4/68  
// (C08L 23/02,9:00,  
25:00,51:06)C08F  
4/642,4/646,C08J  
5/00

**DE 42 13 219 A 1**

⑦① Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Epple, Ulrich, Dr., 6236 Eschborn, DE; Brekner,  
Michael-Joachim, Dr., 6000 Frankfurt, DE

⑤② Polymerlegierungen aus Cycloolefinpolymeren und Polyolefinen

⑤③ Eine Polymerlegierung wird beschrieben, die mindestens ein Cycloolefinpolymeres und/oder mindestens ein Polyolefin sowie ein Blockcopolymer als Phasenvermittler enthält, das in den einzelnen Blöcken unterschiedliche Gehalte an Monomeren (Norbornenderivate sowie Cycloolefin und/oder acyclische Olefine) aufweist. Bevorzugtes Polyolefin ist Polyethylen. Zur Herstellung der Legierung werden die einzelnen Polymeren vereinigt und bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Scherkräften verarbeitet.

**DE 42 13 219 A 1**

## Beschreibung

Cycloolefinpolymere sind eine Polymerklasse mit herausragendem Eigenschaftsniveau. Sie zeichnen sich u. a. durch z. T. hohe Wärmeformbeständigkeit, Transparenz, hydrolytische Stabilität, geringe Wasseraufnahme, Witterungsbeständigkeit und hohe Steifigkeit aus. Sie sind harte und spröde Thermoplaste.

Es ist bekannt, daß Cycloolefine mittels verschiedener Katalysatoren polymerisiert werden können. Dabei verläuft die Polymerisation in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (US-A-3 557 072, US-A-4 178 424) oder unter Öffnung der Doppelbindung (EP-A-156 464, EP-A-283 164, EP-A-291 208, EP-A-291 970, DE-A-39 22 546).

Cycloolefinpolymere besitzen eine ungenügende Resistenz gegenüber Schlag- und Stoßbeanspruchung. Allgemein bekannt ist, daß die Resistenz gegenüber Schlag- und Stoßbeanspruchung bei Polyolefinen wie z. B. Polyethylen, Polypropylen und Polybuten-1 gut ist. Diese Polyolefine besitzen jedoch eine limitierte Wärmeformbeständigkeit, geringe Festigkeit, einen niedrigen Modul und geringe Härte.

Bekannt ist, daß 1-Olefine, wie Ethylen mittels verschiedener Katalysatoren zu Polyolefinen, insbesondere Polyethylen polymerisiert werden können (DE 36 20 060, EP 0 302 242, EP 0 068 255, EP 69 951, EP 399 348).

Polyethylen kann auch durch radikalische Polymerisation hergestellt werden (GB 471 590, US 2 852 501, US 3 336 281). Es handelt sich dann um ein Material geringer Dichte (LDPE), im Vergleich zu Material, das katalytisch hergestellt wurde und hohe bis mittlere Dichte aufweist (HDPE, MDPE). Das gleiche gilt für Copolymere von Ethylen mit 1-Olefinen (LLDPE).

Allgemein bekannt ist, daß wichtige Eigenschaften von Polymeren, wie die obengenannten verändert werden können, indem man Polymere mit anderen Polymeren legiert. So wird in der Patentschrift DD 214 137 ein thermoplastischer Konstruktionswerkstoff auf Basis von Polyolefinen beschrieben, der gleichzeitig gute Wärmeformbeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Steifheit, Zähigkeit und sehr gute dielektrische Eigenschaften besitzt. Er enthält als wesentliche Bestandteile Norbornen-Ethylen-Copolymere und Polyethylen, gegebenenfalls unter Zusatz von Stabilisatoren, Gleitmitteln, Elasten, Thermoplasten und Verstärkerstoffen. Zur Verbesserung der Schlagzähigkeit und Kerbschlagzähigkeit werden Elaste wie z. B. elastomere Ethylen-Co- und Terpolymere bzw. Pfropfcopolymere zugesetzt. Als Elaste werden jedoch keine blockartigen Co- oder Terpolymere aus Ethylen oder 1-Olefinen und Cycloolefinen erwähnt.

Die Zusätze von Polyethylen zu Ethylen-Norbornen-Copolymeren bewirken nach diesem Dokument eine Verbesserung der Chemikalienbeständigkeit und der Zähigkeit des Norbornen-Ethylen-Copolymeren. Umgekehrt führte der Zusatz von Norbornen-Ethylen-Copolymeren zu Polyethylen zu einer Erhöhung der Festigkeit, des Moduls und der Härte, ohne daß ein Abfall der Schlagzähigkeitsfestigkeit erfolgte.

Weiterhin bekannt ist, daß Polyolefinthermoplastkombinationen aus 40–98 Gew.-% kristallinem Polyolefin und 2–60 Gew.-% statistischem cyclischen olefinischen Copolymer (Tg 70 bis 210°C, Kristallinität 0 bis 5%) gute Wärmeformbeständigkeit und Reißbeständigkeit sowie geringen Schrumpfung aufweisen (JP 131 052).

Eine Thermoplastkombination aus 5 bis 90 Gew.-% linearem Polyolefin (bestehend aus 8 bis 40% ultrahochmolekularem Polyolefin ( $\eta$  10 bis 40 dl/g) und 60 bis 92% gering bis hochmolekularem Polyolefin ( $\eta$  0,1 bis 5,0 dl/g)) und 95 bis 10 Gew.-% mindestens eines Cycloolefinthermoplasten, ausgewählt aus ringöffnenden Polymeren und ringöffnenden Copolymeren wird in US-PS 4 990 559 beschrieben.

Ein Legieren von Cycloolefinocopolymeren mit Polyolefinen, wie Polyethylen, Polypropylen, Polybuten-1, Polyhexen-1, Poly-4-methyl-penten-1 u. a. ist attraktiv, weil solche Polyolefine relativ billig sind und die entsprechenden Legierungen dann auch Kostenvorteile bieten. Es ist nun wichtig, unter Ausnutzen der Kostenvorteile eine möglichst günstige Eigenschaftskombination in der Legierung zu realisieren. Solche Legierungen kommen hauptsächlich für Anwendungen in Betracht, wo gute Werkstoffeigenschaften gefragt sind.

Aufgabe war es nun, ein Verfahren anzugeben, bei dem man ausgehend von günstigen Kombinationen zwischen Cycloolefinocopolymeren, Polyolefinen und Zusatzstoffen zu Polymerlegierungen gelangt, die ein möglichst hohes Niveau der Werkstoffeigenschaften, insbesondere Festigkeit, Härte, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit aufweisen.

Ferner bestand die Aufgabe, ausgehend von den Einzelkomponenten Polyolefine oder Cycloolefinpolymere (einschließlich Cycloolefinocopolymere) durch Zusätze zu Legierungen mit guten Werkstoffeigenschaften zu gelangen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Merkmale von Anspruch 1.

Die eingesetzten Polyolefine leiten sich von offenkettigen nicht cyclischen Olefinen ab, beispielsweise von Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methyl-penten-1, Isobutylen, Isopren oder Butadien. Neben Polyisopren und Polybutadien sind auch elastomere Butadien- und -terpolymere und/oder deren Pfropfcopolymere sowie elastomere Poly-olefino- und -terpolymere und/oder deren Pfropfcopolymere einsetzbar. Vorzugsweise leiten sich die Polyolefine ab von 1-Olefinen, wobei auch Styrole und/oder deren Co- und Terpolymere sowie Pfropfcopolymere dieser hierunter fallen. Bevorzugte Polyolefine enthalten aliphatische 1-Olefine, insbesondere mit 2 bis 8 C-Atomen, z. B. Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methyl-penten-1 und Okten-1. Besonders bevorzugt sind 1-Olefine mit 2–6 C-Atomen wie Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1 und 4-Methyl-penten-1. Einsetzbare Polyolefine sind insbesondere auch Co- und Terpolymere verschiedener 1-Olefine, die auch cyclische Olefine enthalten können, z. B. von Ethylen, Propylen, Hexadien, Dicyclopentadien und Ethylen-norbornen. Ein besonders bevorzugtes Polyolefin ist Polyethylen.

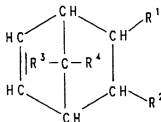
Ein Verfahren zur Herstellung eines geeigneten feinteiligen Blockcopolymeren ist Gegenstand der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 05 416.8 auf die hiermit ausdrücklich verwiesen wird. Die dort beschriebenen Blockcopolymeren, die als Zusatzstoffe in den erfindungsgemäß hergestellten Legierungen enthalten sind, bestehen aus mindestens zwei Blöcken mit unterschiedlichem Gehalt an Olefinen, wobei ein Olefin sich ableitet von Norbornen und mindestens ein Olefin ein Cycloolefin  $C_nH_{2n-2}$  mit  $n = 4$  bis 13 oder ein

acyclisches Olefin ist. Als Verunreinigungen bei den Blockcopolymeren können auch entsprechende Homopolymere entstehen. Im allgemeinen besitzen unterschiedliche Blöcke eines Blockcopolymeren auch unterschiedliche Glastemperaturen. Bei Diblockcopolymeren wird als "Weichblock" der Block mit der niedrigen Glastemperatur und als Hartblock" der Block mit der höheren Glastemperatur bezeichnet.

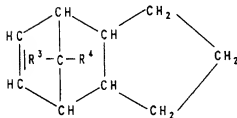
Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerlegierungen mit diesen Blockcopolymeren weisen überraschenderweise hervorragende mechanische Eigenschaften auf. Ihre Zähigkeit ist in allen Fällen besser als bei reinen Cycloolefinpolymeren und ihre Festigkeit, ihre Härte und ihr Modul sind zum Teil höher als bei reinen Polyethylenen. Gegenüber den in der DD-PS 214 137 beschriebenen Legierungen ohne diese Blockcopolymeren zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Legierungen durch ihre erhöhte Schmelzviskosität, ihre höhere Reißdehnung und ihre bessere Schlagzähigkeit aus.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen Polymerlegierungen enthalten 0,1—99 Gew.-Teile mindestens eines Blockcopolymeren (C), 0—95 Gew.-Teile Cycloolefinpolymer oder -polymere (A) und 0—95 Gew.-Teile Polyolefin oder -olefine, wobei die Summe aus (A) + (B) + (C) 100 Gew.-Teile ergibt. Ferner können an sich bekannte Additive, wie z. B. Füllstoffe oder Farbstoffe eingearbeitet werden.

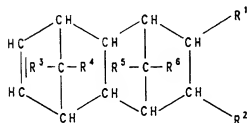
Für die Legierungen gemäß der Erfindung geeignete Cycloolefinpolymere (A) enthalten Struktureinheiten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln bis VII



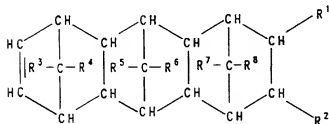
( I ) ,



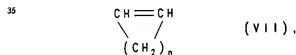
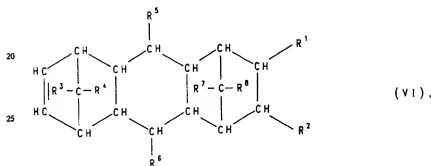
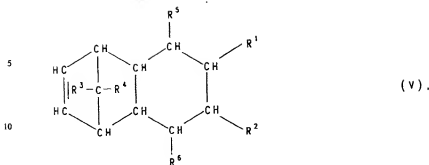
( II ) ,



( III ) ,

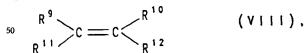


( IV ) ,



abgeleitet sind, worin  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können und  $n$  eine ganze Zahl von 2 bis 10 ist.

Die Cycloolefinpolymere (A) können neben den Struktureinheiten, die von mindestens einem Monomeren der Formeln I bis VII abgeleitet sind, weitere Struktureinheiten enthalten, die von mindestens einem acyclischen 1-Olefin der Formel VIII



abgeleitet sind, worin  $R^9, R^{10}, R^{11}$  und  $R^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest bedeuten.

Bevorzugte Comonomere sind Ethylen oder Propylen. Es werden insbesondere Copolymere aus polycyclischen Olefinen der Formeln I oder III, und den acyclischen Olefinen der Formeln VIII, eingesetzt. Besonders bevorzugte Cycloolefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, die durch  $C_1-C_8$ -Alkyl substituiert sein können, wobei Ethylen-Norbornen-Copolymere von besonderer Bedeutung sind. Von den monocyclischen Olefinen der Formel VII ist Cyclopenten, das substituiert sein kann, bevorzugt. Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und offenkettige Olefine sind auch Gemische zweier oder mehrerer Olefine des jeweiligen Typs zu verstehen. Das heißt, es können Cycloolefinhomopolymere und -Copolymere wie Bi-, Ter- und Multipolymere eingesetzt werden.

Die unter Öffnung der Doppelbindung verlaufenden Cycloolefinpolymerisationen können mit neueren Katalysatorsystemen (DE-A-39 22 546, EP-A-0 203 799), als auch mit einem klassischen Ziegler-Katalysatorsystem katalysiert werden (DD-A-222 317, DD-A-239 409).

Cycloolefinhomo- und copolymere, die Struktureinheiten abgeleitet von Monomeren der Formeln I bis VI oder VII enthalten, werden bevorzugt mit Hilfe eines homogenen Katalysators hergestellt. Dieser besteht aus

einem Metallocen, dessen Zentralatom ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal ist, welches mit zwei miteinander verbrückten ein- oder mehrkernigen Liganden eine Sandwichstruktur bildet, und einem Aluminoxan. Die Darstellung der verbrückten Metallocene erfolgt nach einem bekannten Reaktionsschema (vgl. J. Organomet. Chem. 288 (1985) 63–67, EP-A-320 762, EP-A-336 128, EP-A-336 127, EP-A-387 690 und EP-A-387 691). Das als Kokatalysator fungierende Aluminoxan ist nach verschiedenen Methoden erhältlich (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-302 424). Die Struktur als auch die Polymerisation dieser Cycloolefine ist ausführlich in der DE-A-39 22 546 sowie in den prioritätsälteren, noch nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE-A-40 36 264, DE-A-41 06 107 und DE-A-41 07 682 beschrieben. Hierbei handelt es sich um Cycloolefinocopolymere, die sich in ihrer chemischen Einheitlichkeit und ihrer Polydispersität unterscheiden.

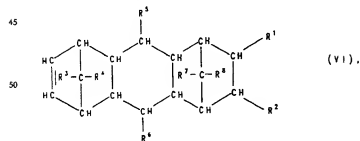
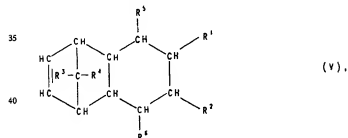
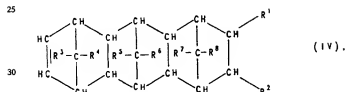
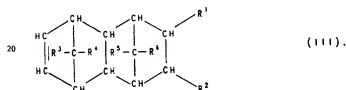
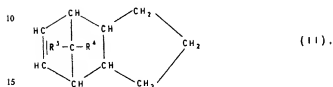
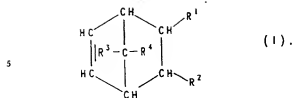
Bevorzugt werden Cycloolefinopolymere mit einer Viskositätszahl größer 20 cm<sup>3</sup>/g (gemessen in Dekalin bei 135°C in einer Konzentration von 0,1 g/100 ml) und einer Glasatemperatur (T<sub>g</sub>) zwischen 100 und 240°C eingesetzt.

Die Legierungen können auch Cycloolefinopolymere enthalten, die unter Ringöffnung in Gegenwart beispielsweise von wolfram-, molybdän-, rhodium- oder rheniumhaltigen Katalysatoren polymerisiert wurden. Die dabei erhaltenen Cycloolefinopolymere besitzen Doppelbindungen, die durch Hydrierung entfernt werden können (US-A-3 557 072 und US-A-4 178 424).

Die in den erfindungsgemäß hergestellten Legierungen enthaltenden Cycloolefinblockcopolymere (C) werden aus einem Monomergemisch enthaltend ein oder mehrere Cycloolefine der Formeln I bis VI, insbesondere der Formeln oder III, und mindestens einem Olefin ausgewählt aus der Gruppe der Cycloolefine der Formel VII und der acyclischen Olefine der Formel VIII gebildet.

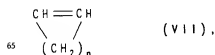
Dabei sind solche Verbindungen der Formeln I und III, in denen die Rest R<sup>1</sup> bis R<sup>6</sup> Wasserstoff oder einen C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeuten, und Verbindungen der Formel VIII, in denen R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> und R<sup>11</sup> Wasserstoff bedeutet, (insbesondere Ethylen und Propylen) bevorzugt.

Nach dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung P 42 05 416 werden zur Herstellung des Cycloolefinblockcopolymers, 0,1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI



35  
40  
45  
50  
55

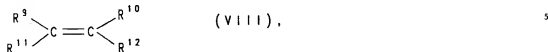
worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1-C_8$ -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII



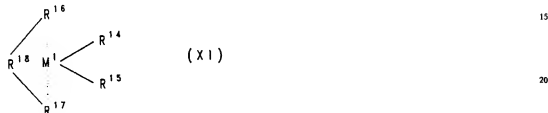
65

worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

0 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, mindestens eines acyclischen Olefins der Formel VIII



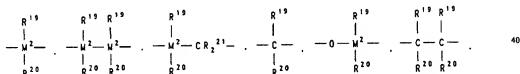
worin  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $\text{C}_1$ – $\text{C}_8$ -Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von  $-78$  bis  $150^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $0,01$  bis  $64$  bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Kokatalysator und einem Metallocen der Formel XI



besteht, worin

$\text{M}^1$  Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_8$ – $\text{C}_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{10}$ -Arylalkylgruppe oder eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,

$\text{R}^{16}$  und  $\text{R}^{17}$  einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom  $\text{M}^1$  eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,



=  $\text{BR}^{19}$  =  $\text{AlR}^{19}$ ,  $-\text{Ge}-$ ,  $-\text{Sn}-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $=\text{SO}$ ,  $=\text{SO}_2$ ,  $=\text{NR}^{19}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $=\text{PR}^{19}$ , oder  $=\text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$  ist, wobei  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$  und  $\text{R}^{21}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{10}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $\text{R}^{19}$  und  $\text{R}^{20}$  oder  $\text{R}^{19}$  und  $\text{R}^{21}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

$\text{M}^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist, polymerisiert. Dabei werden jeweils bei einer Molekulargewichtsverteilung  $\text{M}_w/\text{M}_n$  kleiner 2, immer bezogen auf den sich bildenden Polymerblock, die Reaktionsbedingungen derart verändert, daß sich das Monomer-Comonomer-Verhältnis um mindestens 10 % verändert oder es wird zu dem Monomer oder den Monomeren ein weiteres polymerisierbares Monomer der Formeln I–VIII zugesetzt.

Die Polymerisation wird so durchgeführt, daß je nach der Anzahl der durchgeführten Veränderungen der Parameter oder der Monomerzusammensetzung eine zwei- oder mehrstufige Polymerisation stattfindet, wobei in der ersten Polymerisationsstufe auch eine Homopolymersequenz aus einem der Monomeren der Formeln I bis VIII polymerisiert werden kann. Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl. Das monocyclische Olefin VII kann auch substituiert sein (z. B. durch Alkyl- oder Arylreste).

Die Polymerisation findet in verdünnter Lösung (< 80 Vol.-% Cycloolefin), in konzentrierter Lösung (> 80 Vol.-% Cycloolefin) oder direkt im flüssigen unverdünnten Cycloolefinmonomer statt.

Je nach der Aktivität des Katalysators, dem gewünschten Molekulargewicht und der gewünschten Molekulargewichtsverteilung des jeweiligen Polymerblocks müssen Temperatur und Reaktionszeit entsprechend abgestimmt werden. Auch die Konzentration der Monomeren wie auch die Art des Lösungsmittels müssen dabei berücksichtigt werden, zumal diese Parameter wesentlich die relativen Einbautraten der Monomeren bestimmen und somit entscheidend für Glastemperatur bzw. thermische Formbeständigkeit der Polymere sind.

Je tiefer die Polymerisationstemperatur innerhalb des Bereiches von  $-78$  bis  $150^\circ\text{C}$  gewählt wird, vorzugsweise zwischen  $-78$  und  $80^\circ\text{C}$  und besonders bevorzugt zwischen  $20$  und  $80^\circ\text{C}$ , um so länger kann die



Polymerisationsdauer bei nahezu gleicher Breite der Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  für die jeweiligen Polymerblöcke sein.

- Findet die plötzliche Veränderung der Reaktionsbedingungen zu einem Zeitpunkt statt, bei dem die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  des sich bildenden Polymerblocks gleich 1 ist, so kann mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß alle in dieser Polymerisationsstufe gebildeten Polymerblöcke ein katalysator-aktives Kettenende besitzen (d. h. es sind sogenannte lebende Polymerketten) und somit durch Veränderung der Polymerisationsbedingungen ein weiterer Block an diese Kettenenden anpolymerisiert werden kann. Die Ankopplung ist für diesen extremen Fall 100%. Je mehr die Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  der in einer Polymerisationsstufe gebildeten Polymerblöcke von 1 abweicht, d. h.  $M_w/M_n > 1$ , um so mehr nimmt die Zahl der katalysator-inaktiven Kettenenden (d. h. sogenannte tote Kettenenden oder abgebrochene Ketten) zu, die zu einer Ankopplung eines weiteren Blocks nicht mehr fähig sind.

Für das Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren bedeutet dies, daß je mehr sich  $M_w/M_n$  des in der Polymerisationsstufe X hergestellten Polymerblocks X zu dem Zeitpunkt, in dem die Änderung der Reaktionsparameter erfolgt, in der Nähe des Wertes 1 befindet, umso größer wird der Anteil von Blockpolymerketten im fertigen Produkt bei denen eine chemische Ankopplung zwischen Block X und Block X + 1 realisiert wurde.

- Bezogen auf die strukturelle Einheitlichkeit bzw. Reinheit der Cycloolefinblockcopolymere bedeutet das, daß die Zeitfenster für die einzelnen Polymerisationsstufen möglichst so gewählt werden sollten, daß sie einem  $M_w/M_n$  der entsprechenden Polymerblöcke von nahezu 1 entsprechen, um Cycloolefinblockcopolymere hoher Reinheit und hoher struktureller Einheitlichkeit zu erhalten.

Möchte man auch ein bestimmtes Molekulargewicht eines Polymerblocks ansteuern, so muß die Reaktionsdauer auch auf das gewünschte Molekulargewicht eingestellt werden.

- Während einer Polymerisationsstufe, bzw. der Bildung eines Polymerblocks, werden die Monomerverhältnisse in dem Reaktionsraum in der Regel konstant gehalten, so daß chemisch einheitliche Polymerblöcke entstehen. Es ist nun aber auch möglich, während einer Polymerisationsstufe die Monomerverhältnisse kontinuierlich zu verändern, was dann zu Polymerblöcken führt, die entlang der Polymerkette einen strukturellen Gradienten aufweisen, d. h., daß sich das Einbauverhältnis (z. B. das Verhältnis zwischen der Anzahl von Norbornenbausteinen und der von Ethylenbausteinen in einem Teil des Polymerblocks) entlang des entsprechenden Polymerblocks kontinuierlich verändert. Bei Polymerblöcken, die aus mehr als zwei Monomerarten aufgebaut werden, kann dieser Gradient durch die kontinuierliche Veränderung der Konzentration einer einzigen Monomerkomponente erzielt werden. Blöcke mit strukturellen Gradienten sind auch in solchen Polymerisationsstufen zu erzeugen, in denen die Konzentration mehrerer Monomerkomponenten gleichzeitig kontinuierlich verändert wird.

Die vorzunehmenden Veränderungen der Monomerverhältnisse können z. B. durch Veränderung des Druckes des acyclischen Olefins, durch eine Veränderung der Temperatur und damit der Löslichkeit gasförmiger Olefine, durch Verdünnung mit Lösungsmittel bei konstantem Druck des acyclischen Olefins oder auch durch das Zudosieren eines flüssigen Monomers erreicht werden. Auch können mehrere der genannten Parameter gleichzeitig geändert werden.

- Solche plötzlichen wie auch kontinuierlichen Veränderungen des Monomerverhältnisses — und damit die Herstellung von Blockcopolymeren — können sowohl bei einer diskontinuierlichen Reaktionsführung wie auch bei einer kontinuierlichen Reaktionsführung realisiert werden.

Besonders vorteilhaft sind kontinuierliche sowie mehrstufige Polymerisationsverfahren, weil sie einen ökonomisch günstigen Einsatz des Cycloolefins ermöglichen. Auch läßt sich bei kontinuierlichen Verfahren das cyclische Olefin, welches als Restmonomer zusammen mit dem Polymeren anfallen kann, zurückgewinnen und wieder dem Reaktionsgemisch zuführen.

- Bei einer solchen Polymerisationsführung kann die Blocklänge über Durchsatz und Reaktionsvolumen der unterschiedlichen Reaktionsgefäße gesteuert werden (d. h. diese beiden Größen bestimmen die Verweilzeit an den unterschiedlichen Reaktionsorten).

Als für die Legierungen bevorzugte Cycloolefinblockcopolymere sind Norbornen-/Ethylen-Blockcopolymere, Norbornen-/Ethylen/Propylen-Blockcopolymere, Dimethanooctahydronaphthalen (Tetracyclododec)/Ethylen-Blockcopolymere, Dimethanooctahydronaphthalen/Ethylen/Propylen-Blockcopolymere und Blockcopolymere zu nennen, bei denen jede Polymersequenz bzw. Polymerblock aus einem Copolymer, d. h. Bi-, Ter- oder Multipolymer aufgebaut ist und mindestens in einer Polymerisationsstufe auch Norbornen oder Dimethanooctahydronaphthalen eingebaut wurde. Die besonders bevorzugten Norbornen/Ethylen-Blockcopolymere Norbornen/Ethylen/Propylen-Blockcopolymere und entsprechende Dimethanooctahydronaphthalen-Blockcopolymere sind aus Norbornen/Ethylen, Norbornen/Ethylen/Propylen-Copolymersequenzen oder entsprechende Dimethanooctahydronaphthalen-Copolymersequenzen unterschiedlicher Zusammensetzung aufgebaut, d. h. sie bestehen aus Blöcken (Polymersegmenten), die jeweils Norbornen/Ethylen-Copolymere, Norbornen/Ethylen/Propylen-Terpolymer oder entsprechenden Dimethanooctahydronaphthalen-Co- oder Terpolymere darstellen.

- Die nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Cycloolefinblockcopolymere können entsprechend der vorliegenden Erfindung als Phasenvermittler bezeichnet werden, da sie sich an der Grenzfläche der Polymerphasen anordnen können, damit die Grenzflächenspannung vermindern, die Adhäsion zwischen den Phasen erhöhen und die Größe der Teilchen (disperse Phase) in der Legierung kontrollieren. Eine Phasenvermittlung von Polymeren ist meist umso erfolgreicher, je größer die strukturellen Ähnlichkeiten der Blöcke des Phasenvermittlers mit den zu vermittelnden Polymeren sind. Vorteilhaft ist in diesem Sinne auch eine vollständige Mischbarkeit mindestens einer Blocksorte in mindestens einem Polymeren. Auf die Phasenvermittlung von Cycloolefinpolymeren und Polyolefinen angewendet, sollten bevorzugt Cycloolefinblockcopolymere eingesetzt werden, die als überwiegend eingebaute Monomerkomponente oder -komponenten in den Blöcken solche enthalten, die auch

als Monomerkomponente oder -komponenten in den zu kompatibilisierenden Polymeren enthalten sind. Falls das Polyolefin (B) Polyethylen ist, so sollte vorzugsweise im Blockcopolymeren (C) mindestens ein Block überwiegend Ethyleneinheiten und mindestens ein Block überwiegend Cycloolefin-Einheiten enthalten, insbesondere solche, die im Cycloolefinblockcopolymeren (A) vorkommen. Die Legierungen mit Phasenvermittler besitzen meist drastisch bessere mechanische Eigenschaften. Außerdem können sie die Phasenstrukturen durch das Verhindern der Koaleszenz stabilisieren.

Die in die Legierungen eingesetzten Polyolefine (B) leiten sich von offenkettigen nicht cyclischen Olefinen ab, beispielsweise von Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methyl-penten-1, Isobutylen, Isopren oder Butadien. Neben Polyisopren und Polybutadien sind auch elastomere Butadienco- und -terpolymere und/oder deren Pfropfcopolymeren sowie elastomere Poly-olefinco- und -terpolymere und/oder deren Pfropfcopolymeren einsetzbar. Vorzugsweise leiten sich die Polyolefine ab von 1-Olefinen, wobei auch Styrole und/oder deren Co- und Terpolymere sowie Pfropfcopolymeren dieser hierunter fallen. Bevorzugte Polyolefine enthalten aliphatische 1-Olefine, insbesondere mit 2 bis 8 C-Atomen, z. B. Ethylen, Propylen, Buten-1, Hexen-1, 4-Methyl-penten-1 und Okten-1.

Einsetzbare Polyolefine sind insbesondere auch Co- und Terpolymere verschiedener 1-Olefine, die auch cyclische Olefine enthalten können, z. B. von Ethylen, Propylen, Hexadien, Dicyclopentadien und Ethyliden-norbornen.

Die in die Legierungen bevorzugt eingesetzten Polyethylene (B) sind Polyethylen mit hoher (HDPE) und mittlerer Dichte (MDPE). Sie werden nach dem Niederdruckverfahren mit entsprechenden Katalysatoren hergestellt. Kennzeichnende Eigenschaften sind: niedrige Dichte im Vergleich mit anderen Kunststoffen ( $< 0,96 \text{ g/cm}^3$ ); hohe Zähigkeit und Reißdehnung, sehr gute elektrische und dielektrische Eigenschaften, sehr gute Chemikalienbeständigkeit, je nach Typ hohe Beständigkeit gegen Spannungsrißbildung und gute Ver- und Bearbeitbarkeit.

Polyethylen-Moleküle enthalten Verzweigungen. Der Grad der Verzweigung der Molekülketten und die Länge der Seitenketten beeinflussen die Eigenschaften des Polyethylens wesentlich. Die HDPE- und MDPE-Typen sind wenig und nur mit kurzen Seitenketten verzweigt.

Polyethylen kristallisiert beim Abkühlen aus der Schmelze: Die langen Molekülketten ordnen sich in Teilbereichen gefaltet und bilden sehr kleine Kristallite, die zusammen mit amorphen Zonen zu Überstrukturen, den sog. Sphärolithen verbunden sind. Die Kristallisation ist um so besser möglich, je kürzer die Ketten sind und je geringer der Verzweigungsgrad ist. Der kristalline Anteil weist eine höhere Dichte auf als der amorphe. Man erhält daher unterschiedliche Dichten, abhängig vom kristallinen Anteil. Dieser Kristallisationsgrad beträgt je nach Polyethylen-Typ zwischen 35% und 80%.

Polyethylen hoher Dichte (HDPE) erreicht 60% bis 80% Kristallisationsgrad bei Dichten zwischen  $0,940 \text{ g/cm}^3$  und  $0,965 \text{ g/cm}^3$ ; Polyethylen mittlerer Dichte, MDPE, erreicht 50% bis 60% Kristallisationsgrad bei  $0,930 \text{ g/cm}^3$  bis  $0,940 \text{ g/cm}^3$  Dichte.

Die Eigenschaften von Polyethylen werden vorwiegend durch Dichte, Molmasse und Molmassenverteilung bestimmt. So nimmt z. B. die Schlag- und Kerbschlagzähigkeit, Reißfestigkeit, die Reißdehnung und der Widerstand gegen Spannungsrißbildung zu mit der Molmasse. Engverteiltes HDPE mit geringem niedermolekularem Anteil ist schlagzäher, auch bei tiefer Temperatur, als breitverteiltes innerhalb gleicher Bereiche für Schmelzindex und Viskositätszahl. Breitverteilte Typen wiederum sind leichter verarbeitbar.

Je höher das Molekulargewicht von Polyethylen, umso schwieriger wird das Herstellen von Legierungen mittels Extruder. Während ein Polyethylen mit einer mittleren Masse von etwa  $4,9 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$  eben noch als einzige Polyethylen-Komponente verwendet werden kann, sind z. B. Polyethylen Typen zwischen  $0,5$  bis  $8 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$  nur in legierter Form, d. h. als erfindungsgemäße Legierung mit entsprechend zunehmendem Gehalt an Komponente A und C mittels Extrusion oder Spritzguß zu verarbeiten. Um die Verarbeitbarkeit solcher Legierungen bei weitgehendem Erhalt der mechanischen Eigenschaften zu optimieren, kann zusätzlich zu dem hochmolekularen Polyethylen auch HDPE ( $0,1$ – $0,5 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$ ) als Teil der Komponente B in die erfindungsgemäßen Legierungen eingemischt werden. Diese ultrahochmolekularen Niederdruckpolyethylene (UHMWPE) können ausdrücklich auch Bestandteile der Polymerlegierungen sein.

Der Anteil an Cycloolefinblockcopolymeren (A) in den erfindungsgemäßen Legierungen beträgt bevorzugt 0 bis 90 Gew.-% und besonders bevorzugt 0 bis 85 Gew.-%, der Anteil an Polyethylenen (B) in den erfindungsgemäßen hergestellten Legierungen beträgt bevorzugt maximal 90 Gew.-% und besonders bevorzugt maximal 85 Gew.-%. Der Anteil der Cycloolefinblockcopolymeren beträgt bevorzugt 1 bis 60 und besonders bevorzugt 1 bis 55 Gew.-%, wobei sich die Anteile der Komponenten A, B und C, auf 100 Gew.-% ergänzen. Die erfindungsgemäß hergestellten Legierungen können ein oder mehrere Cycloolefinpolymere, ein oder mehrere Polyolefine, insbesondere Polyethylene und ein oder mehrere Cycloolefinblockcopolymeren enthalten.

Die genannten Polymer-Legierungen werden durch für Thermoplasten bekannte Standardmethoden hergestellt und verarbeitet, wie z. B. durch Kneten, Extrusion oder Spritzguß.

Die erfindungsgemäß hergestellten Legierungen können Additive enthalten, beispielsweise thermische Stabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Antistatika, Flammenschutzmittel, Plastifizierer, Gleit- und Schmiermittel, Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Verarbeitungshilfsmittel, anorganische und organische Füllstoffe, d. h. insbesondere auch verstärkende Materialien wie Glas-, Kohle- oder Hochmodulfasern. Die Legierungen können insbesondere vorteilhaft zur Herstellung von Formkörpern nach dem Spritzguß- oder Extrusionsverfahren verarbeitet werden. Beispiele für Formkörper sind Platten, Fasern, Folien und Schläuche.

Es wurden folgende Polymere nach Standardmethoden hergestellt:

Cycloolefinblockcopolymer A1 (COC A1).

## A) Darstellung von Diphenylmethylen (9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid – (Metallocen A)

- Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden (Schlenk-Technik). Eine Lösung von 5,1 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm<sup>3</sup> (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexanlösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 Minuten wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, die mit Diethylether ausgeschüttelt wurde. Die über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Etherphase wurde eingengt und bei –35°C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 5,1 g (42%) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan als beiges Pulver.
- 4,0 g (10,0 mmol) der Verbindung wurden in 40 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0°C mit 12,8 cm<sup>3</sup> (20 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das rote Pulver bei –78°C zu einer Suspension von 2,32 g (10,00 mmol) ZrCl<sub>4</sub> gegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 40 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 240 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 1,10 g des Zirkon-Komplexes in Form eines rosaroten Kristallpulvers.
- Das orangefarbene Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingengt und bei –35°C der Kristallisation überlassen. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisieren weitere 0,90 g des Komplexes.
- Gesamtausbeute 2,0 g (36%). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 556. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,90–8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

## B1) Herstellung von COC A1

- Ein sauberer und trockener 75-dm<sup>3</sup>-Polymerisationsreaktor mit Rührer wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült. Anschließend wurden 20550 g Norbornenschmelze (Nb) im Polymerisationsreaktor vorgelegt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 70°C gebracht und 6 bar Ethylen aufgedrückt.
- Danach wurden 250 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminoxan mit Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 Minuten bei 70°C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylen- und Druck bei 6 bar gehalten wurde. Parallel dazu wurden 500 mg Metallocen A in 250 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Lösung des Komplexes (Katalysatorlösung) in den Reaktor dosiert. Um den Anstieg des Molekulargewichts zu bremsen, kann unmittelbar nach der Dosierung des Katalysators Wasserstoff über eine Schleuse diskontinuierlich oder kontinuierlich dem Reaktionsgefäß zugeführt werden (siehe COC A2 bzw. COC A3). Unter Rühren wurde dann 305 Minuten bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylen- und Druck durch Nachdosieren bei 6 bar gehalten wurde. Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 40 l Exsoll 100/110, 1000 g Celite J 100 sowie 200 cm<sup>3</sup> E-Wasser bei 70°C vorgelegt waren. Die Mischung wurde filtriert, so daß das Filterhilfsmittel (Celite J 100) zurückgehalten wurde und eine klare Polymerlösung als Filtrat resultierte. Die klare Lösung wurde in Aceton ausgefällt, 10 Minuten gerührt und dann der suspendierte polymere Feststoff abfiltriert.
- Um restliches Lösemittel aus dem Polymer zu entfernen wurde das Polymer noch 2 Mal mit Aceton ausgefällt und abfiltriert. Die Trocknung erfolgte bei 80°C unter Vakuum innerhalb 15 Stunden.
- Ausbeute: 4400 g.

## B2) Herstellung von COC A2

- Die Herstellung von COC A2 erfolgte analog zu COC A1, wobei unmittelbar nach Katalysatorzudosierung 1350 ml Wasserstoff zugeführt wurden. Die anderen geänderten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

## B3) Herstellung von COC A3

- Die Herstellung von COC A3 erfolgte analog zu COC A1, wobei nach Katalysatorzudosierung kontinuierlich 1875 ml Wasserstoff zugeführt wurden. Die anderen geänderten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Cyclo- olefin- copolymer	Norbornen- menge [g]	T [°C]	Druck [bar]	Metallocen		Kat.- Lösung [cm <sup>3</sup> ]	Zeit [Min.]	Menge Produkt [g]
				Art	Menge [mg]			
A2	20550	70	3,5	A	250	750	135	5716
A3	10700 in 27 l <sup>(6)</sup> Exxsol	70	3	A	350	850	72	6000

Metallocen A: Diphenylmethyl(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-  
zirkondichlorid

Die physikalischen Kenndaten der drei Cycloolefinblockpolymere COC A1, COC A2 und COC A3 sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Cyclo- olefin- copolymer	Einbau* von		VZ [cm <sup>3</sup> /g]	<Mw> x 10 <sup>-4</sup> [g/mol]	<Mn> x 10 <sup>-4</sup> [g/mol]	<Mw> <Mn> [g/mol]
	Ethylen [Mol%]	Norbornen [Mol%]				
A1	48	52	208	38,3	17,4	2,2
A2	45	55	106	14,8	4,3	3,4
A3	52	48	76	8,2	2,6	3,2

\* ermittelt durch <sup>13</sup>C-Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

VZ: Viskositätszahl gemäß DIN 53728 ermittelt

GPC: <Mw>, <Mn>; 150-C ALC Millipore Waters Chromatograph

Säulensatz: 4 Shodex-Säulen AT-80 M/S

Lösemittel: o-Dichlorbenzol bei 135 °C

Durchfluß: 0,5 ml/Min., Konzentration 0,1 g/dl

RI-Detektor, Kalibrierung: Polyethylen (901 PE)

Weitere Charakteristika der Cycloolefinblockpolymere A1, A2 und A3 sind den Beispielen zu entnehmen.

Herstellung von Cycloolefinblockcopolymer COC C1, COC C2 und COC C3

A) Darstellung von rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid (Metallocen B)

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen sind in Inertgasatmosphäre unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt worden (Schlenk-Technik). Eine Lösung von 30 g (0,23 mol) über Aluminiumoxid filtriertem

- Inden (techn. 91%) in 200 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde unter Eiskühlung mit 80 cm<sup>3</sup> (0,20 mol) einer 2,5-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührte den Ansatz noch 15 Minuten bei Raumtemperatur und gab die orangefarbene Lösung über eine Kanüle innerhalb 2 Stunden zu einer Lösung von 13,0 g (0,10 mol) Dimethyldichlorsilan (99%) in 30 cm<sup>3</sup> Diethylether. Die orangefarbene Suspension wurde über Nacht gerührt und dreimal mit 100–150 cm<sup>3</sup> Wasser ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wurde zweimal über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Das verbleibende orange Öl wurde 4 bis 5 Stunden im Ölumpenvakuum bei 40°C gehalten und von überschüssigem Inden befreit, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 40 cm<sup>3</sup> Methanol und Kristallisation bei –35°C ließen sich insgesamt 20,4 g (71%) der Verbindung (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub> als weißes bis beiges Pulver isolieren. Fp. 79–81°C (2 Diastereomere).
- Eine Lösung von 16,8 g (58,2 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub> in 120 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur langsam mit 46,5 cm<sup>3</sup> (116,1 mmol) einer 2,5-molaren Hexanlösung von Butyllithium versetzt. Eine Stunde nach Beendigung der Zugabe wurde die tiefrote Lösung innerhalb 4–6 Stunden zu einer Suspension von 21,9 g (58,2 mmol) ZrCl<sub>4</sub>·2THF in 180 cm<sup>3</sup> THF zugegeben. Nach 2 Stunden Rühren wurde der orangefarbene Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhielt 3,0 g (11%) rac-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> in Form orangefarbener Kristalle, die sich ab 200°C allmählich zersetzen. Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 448. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 7,04–7,60 (m, 8, arom. H), 6,90 (dd, 2, beta-Ind H), 6,08 (d, 2, alpha-Ind H), 1,12 (s, 6, SiCH<sub>3</sub>).

## B1) Herstellung von COCC1

- Ein sauberer und trockener 1,5-l-Autoklav mit Rührer, wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült. Anschließend wurden 375 ml Toluol und 107 g (1,14 mol) Norbornen sowie 20 ml einer 10-%igen toluolischen Methylalumininoxanlösung im Autoklaven vorgelegt. Unter Rühren wurde der Autoklav auf eine Temperatur von 20°C gebracht und 1,0 bar Ethylen aufgedrückt.
- Parallel hierzu wurden 90,7 mg (0,2 mmol) Metallocen B in 20 ml Methylalumininoxanlösung (siehe oben) gelöst und durch 15minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die Metallocen-A-Methylalumininoxan-Lösung in den Autoklaven dosiert. Unter Rühren wurde dann 45 Minuten bei 20°C polymerisiert, wobei der Ethylenruck durch Nachdosieren bei 1,0 bar gehalten wurde.
- Nach 45 Minuten wurde dann eine Lösung aus 520 ml Toluol und 20 ml einer 20-%igen Lösung von Trimethylaluminium in <sup>9</sup>Exssol mit einem Ethylenruck von 15,0 bar in den Autoklaven dosiert und 2 Minuten bei diesem Druck polymerisiert. Anschließend wurde die Stopperlösung aus 30 ml Isopropanol und 20 ml Exssol in den Autoklaven mit Überdruck zudosiert. Die Polymerlösung wurde unter stetigem Rühren entspannt und dann abgelassen.
- Die Lösung wurde in Aceton ausgefällt und 2-Mal damit gewaschen. Anschließend wurde das erhaltene Polymer in eine konzentrierte Salzsäure-Wasser-Lösung eingebracht, worin es etwa 2 Stunden stand. Danach wurde das Polymer neutral gewaschen und noch zwei Mal mit Aceton ausgerührt. Die Trocknung erfolgte bei 50°C unter Vakuum innerhalb 15 Stunden.
- Ausbeute: 36,6 g

## B2) Herstellung von COC C2

- Die Herstellung von COC C2 erfolgte analog zu COC C1, wobei 85 mg (0,19 mmol) Metallocen B verwendet wurden und die Eindosierung der Lösung aus 520 ml Toluol und 20 ml einer 20-%igen Lösung von Trimethylaluminium in <sup>9</sup>Exssol mit dem Ethylenruck von 15,0 bar nach 30 Minuten erfolgte.
- Ausbeute: 96,4 g

## B3) Herstellung von COC C3

- Ein sauberer und trockener 75-dm<sup>3</sup>-Polymerisationsreaktor mit Rührer, wurde mit Stickstoff und dann mit Ethylen gespült. Anschließend wurden 50 l Exssol und 2,4 kg Norbornenschmelze im Polymerisationsreaktor vorgelegt. Unter Rühren wurde der Reaktor auf eine Temperatur von 40°C gebracht und 1 bar Ethylen aufgedrückt.
- Danach wurden 500 cm<sup>3</sup> toluolische Methylalumininoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylalumininoxan mit Molmasse 1300 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor dosiert und die Mischung 15 Minuten bei 40°C gerührt, wobei durch Nachdosieren der Ethylenruck bei 1 bar gehalten wurde. Parallel dazu wurden 2000 mg Metallocen B in 500 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylalumininoxanlösung (Konzentration und Qualität siehe oben) gelöst und durch 15minütiges Stehenlassen voraktiviert. Dann wurde die fertige Katalysatorlösung in den Reaktor dosiert. Unter Rühren wurde dann 45 Minuten bei 40°C polymerisiert, wobei der Ethylenruck durch Nachdosieren bei 1 bar gehalten wurde.
- Anschließend wurde 1 l Propylen (flüssig) in den Polymerisationsreaktor dosiert, der Reaktionsdruck wurde mit Ethylen auf 3,3 bar gesteigert und durch Nachdosieren von Ethylen bei 3,3 bar gehalten. Dann wurde der Reaktorinhalt schnell in ein Rührgefäß abgelassen, in dem 40 l Exssol 100/110,1000 g <sup>9</sup>Celite J 100 sowie 200 cm<sup>3</sup> E-Wasser bei 70°C vorgelegt waren. Die Mischung wurde filtriert, so daß das Filterhilfsmittel (Celite J 100) zurückgehalten wurde und eine klare Polymerlösung als Filtrat resultierte. Die klare Lösung wurde in Aceton ausgefällt, 10 Minuten gerührt und dann der suspendierte polymere Feststoff abfiltriert.
- Um restliches Lösemittel aus dem Polymer zu entfernen wurde das Polymer noch 2 Mal mit Aceton ausgerührt und abfiltriert. Die Trocknung erfolgte bei 80°C unter Vakuum innerhalb 15 Stunden.
- Ausbeute: 3200 g

Die physikalischen Kenndaten der Cycloolefinblockcopolymere sind der Tabelle 3 oder den Beispielen zu entnehmen:

Tabelle 3

Cycloolefin- block- copolymer	VZ [cm <sup>3</sup> /g]	<Mw> x 10 <sup>4</sup> [g/mol]	<Mn> x 10 <sup>4</sup> [g/mol]	$\frac{<Mw>}{<Mn>}$	Tg 1 [°C]	Tg 2 [°C]
C 1	148,8	11,5	5,8	2,0	27,8	120,0
C 2	110,9	8,4	4,5	1,9	25,1	152,8
C 3	122,6	11,2	5,9	1,9	29,5	107,8

VZ: Viskositätszahl gemäß DIN 53728 ermittelt

GPC: <Mw>, <Mn>; 150-C ALC Millipore Waters Chromatograph

Säulensatz: 4 Shodex-Säulen AT-80 M/S

Lösemittel: o-Dichlorbenzol bei 135 °C

Durchfluß: 0,5 ml/Min., Konzentration 0,1 g/dl,  
RI-Detektor, Kalibrierung: Polyethylen (809 PE)

Tg: Glasstufen gemessen mit Differential-Scanning-Calorimeter  
(DSC-7) der Firma Perkin-Elmer (Überlingen) -

Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit 20 K/Minute - bzw. mit  
Torsionspendelautomat der Firma Brabender (Duisburg)

Polyethylen (B1/B2)

Die eingesetzten Polyethylene B1 und B2 mit hoher Dichte können kommerziell erworben werden. B1 wird beispielsweise als Hostalen GF 4760 von der Fa. Hoechst AG, Frankfurt am Main vertrieben. B2 ist Hostalen GD 4760.

#### Herstellung der Legierungen

Die oben beschriebenen Polymere wurden zunächst getrocknet (115°C, 24 h, Vakuum) und anschließend in verschiedenen Gewichtsverhältnissen in einem Meßknetter (Fa. HAAKE (Karlsruhe), Rheocord System 40/Rheomix 600) bzw. Meßextruder (Fa. HAAKE (Karlsruhe), Rheocord System 90/Rheomex TW 100) unter Schutzgas (Ar) geknetet bzw. extrudiert. Die erhaltenen gemahlenen bzw. granulierten Legierungen wurden getrocknet (115°C, 24 h, Vakuum) und anschließend entweder zu Platten (120-1 mm) verpreßt (Vakuumpresse: Polystat 200 S, Fa. Schwabenthan (Berlin)) oder zu Formkörper (große Schulterstäbe nach ISO/DIS 3167, Norm-Kleinstab nach DIN 53451) verspritzt (Spritzgußmaschine: KM 90-210 B mit Microcontrol MC 3, Fa. Krauss Maffei (München)). Die erhaltenen Schmelzpreßplatten, Schulterstäbe und Norm-Kleinstäbe wurden auf ihre physikalischen Eigenschaften hin untersucht.

Dazu wurden folgende Geräte verwendet:

Ein Differential-Scanning-Calorimeter (DSC-7) der Firma Perkin-Elmer (Überlingen) zur Messung beispielsweise von Glasstufen, Schmelzpunkten und Schmelzwärmen.

Ein Torsionspendelautomat der Firma Brabender (Duisburg) zur Messung von Schubmodul, Dämpfung und Längenausdehnung.

# DE 42 13 219 A1

5 Eine Zug-Dehnungs-Prüfmaschine (Typ: Instron 4302) der Firma Instron (Offenbach).

Ein Schmelzindex-Prüfgerät MPS-D der Firma Goettfert (Buchen) zur Messung von Fließfähigkeiten. Schmelzindex nach DIN 53735-MV1-B (Stempellast/Temperatur variabel; Zylinder: Innenmaß 9,55 (+/- 0,01) mm, Länge mindestens 115 mm, Austrittsdüse 2,095 (+/- 0,005) mm, wobei als Aufschmelzzeit 5 Minuten gewählt wurden.

Ein Härteprüfgerät (Typ: Zwick 3106) der Firma Zwick (Ulm) zur Messung der Kugeldruckhärten nach DIN ISO 2039.

Ein Pendelschlagwerk (Typ: Zwick 5102) der Firma Zwick (Ulm) zur Messung der Schlagzähigkeiten nach DIN 53453.

## Beispiel 1

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefin-copolymer A1, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefin-blockcopolymer C1 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

COC A1 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C1 [Gew.-%]	Kühlen		2. Heizen				
			Tm	dHm	Tm	dHm	Tg	Tg <sub>1</sub>	Tg <sub>2</sub>
			HDPE B1		HDPE B1		COC A1	COC C1	
			[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]
100	-	-	-	-	-	-	168	-	-
45	45	10	114	96,7*	134	87,9	168	+	+
45	55	-	113	124*	139	112,4	168	-	-
50	50	-	114	105*	135	98,7	167	-	-
81,8	-	18,2	-	-	-	-	166	+	122
-	81,8	18,2	114	179*	138	175,7	-	28	°
-	-	100	-	-	-	-	-	28	120
-	100	-	116	213,1	135	205,3	-	-	-
35	35	30	114	73,8 *	134	71,5	165	25	°

Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit: 20°/Minute

\* Tm und Tg nicht aufgetrennt

+ nicht meßbar (Geräteempfindlichkeit zu gering)

° Tg<sub>2</sub> unter Tm

## Beispiel 2

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefin-copolymer A1, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefin-blockcopolymer C1 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet. Diese sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

COC A1 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C1 [Gew.-%]	MVI 21,6 kg/250°C [cm <sup>3</sup> /10 Minuten]
100	-	-	1,5
45	45	10/e	30,0
45	55	-	34,8
50	50	-	38,4
81,8	-	18,2/e	23,2
-	81,8	18,2/e	48,2
-	100	-	81,5
35	35	30/e	31,6

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Beispiel 3

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefinblockpolymere A1, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymere C1 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zu Preßplatten verpreßt. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten mechanischen Daten der Legierungen beim Zug-Dehnungsversuch.

COC A1 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C1 [Gew.-%]	E-Modul [GPa]	Reißspannung [MPa]	Reißdehnung [%]
100	-	-	3,5	62	6
45	45	10/e	2,6	52	88
45	55	-	2,5	52	21
50	50	-	2,6	55	11
81,8	-	18,2/e	3,4	60	10
-	81,8	18,2/e	1,4	33	550
-	100	-	1,2	27	660
35	35	30/e	2,4	46	138

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Beispiel 4

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefinblockpolymere A2, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymere C2 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung



gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

COC A2 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C2 [Gew.-%]	Kühlen		2. Heizen				
			Tm	dHm	Tm	dHm	Tg	Tg <sub>1</sub>	Tg <sub>2</sub>
			HDPE B1		HDPE B1		COC A2	COC C2	
			[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]
100	-	-	-	-	-	-	183	-	-
42,9	47,1	10	115	99,1*	134	91,5	181	+	+
42,9	57,1	-	113	120,3*	136	117,4	183	-	-
81,1	-	18,9	-	-	-	-	182	13	154
-	82,5	17,5	116	179,4*	136	175,1	-	+	+
35,8	44,2	20	115	93,5*	135	83,4	181	23	+
35,8	64,2	-	112	138,8*	140	131,3	185	-	-
64,2	-	35,8	-	-	-	-	180	20	153
28,7	41,3	30	116	87,8*	134	77,0	182	23	+
28,7	71,3	-	114	157,5*	136	150,3	182	-	-
-	100	-	116	213,1	135	205,3	-	-	-
-	-	100	-	-	-	-	-	25	153

Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit: 20 K/Minute

- \* Tm und Tg nicht aufgetrennt
- \* nicht meßbar (Geräteempfindlichkeit zu gering)

#### Beispiel 5

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefin-copolymere A2, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefin-blockcopolymer C2 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

COC A2 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C2 [Gew.-%]	MVI 21,6 kg/250°C [cm <sup>3</sup> /10 Minuten]
100	-	-	11,5
42,9	47,1	10/e	43,5
42,9	57,1	-	45,5
81,1	-	18,9/e	23,5
-	82,5	17,5/e	57,3
35,8	44,2	20/e	42,3
35,8	64,2	-	44,6
64,2	-	35,8/e	38,3
28,7	41,3	30/e	41,4
28,7	71,3	-	55,0
-	100	-	81,5
-	-	100	98,1

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Beispiel 6

Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefinblockpolymere A2, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymere C2 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zu Preßplatten verpreßt. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten mechanischen Daten der Legierungen beim Zug-Dehnungsexperiment.

	COC A2 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C2 [Gew.-%]	E-Modul [GPa]	Reißspannung [MPa]	Reißdehnung [%]
5	100	-	-	3,3	58	5
10	42,9	47,1	10/e	2,6	52	40
	42,9	57,1	-	2,6	51	9
	81,1	-	18,9/e	3,1	56	7
15	-	82,5	17,5/e	0,9	28	448
	35,8	44,2	20/e	2,5	47	101
20	35,8	64,2	-	2,6	48	13
	64,2	-	35,8/e	2,8	53	27
25	28,7	41,3	30/e	1,1	31	146
	28,7	71,3	-	1,5	40	24
30	-	100	-	1,2	27	658
	-	-	100	0,4	31	401

35 Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Beispiel 7

40 Mittels des Meßkneters wurden das Cycloolefin-copolymer A2, das Polyethylen B1 und z. T. das Cycloolefin-blockcopolymer C2 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre geknetet und anschließend gemahlen. Die Mahlprodukte wurden nach intensiver Trocknung zu Preßplatten verpreßt. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten mechanischen Daten der Legierungen beim Torsionspendelversuch.

45

50

55

60

65

COC A2 [Gew.-%]	HDPE B1 [Gew.-%]	COC C2 [Gew.-%]	Schubmodul G' (Torsionspendel) [N/mm <sup>2</sup> ] Temperatur [°C]											
			-160	-80	-40	0	20	30	60	90	120	140	160	
100	-	-	1684	1299	1236	1187	1163	1151	1107	1059	1012	981	935	
42,9	47,1	10/e	2053	1158	1059	948	819	689	433	274	143	43	37	
42,9	57,1	-	2178	1216	1085	944	833	770	528	341	156	19	17	
81,1	-	18,8/e	1565	1096	1046	1002	892	830	769	723	678	641	582	
-	82,5	17,5/e	2547	1157	1019	861	686	483	223	104	28	-	-	
-	100	-	2517	1141	980	813	677	596	312	136	35	-	-	
-	-	100	1918	771	728	674	492	23	-	-	-	-	-	

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

## Beispiel 8

Mittels des Zweisechneextruders wurden das Cycloolefinblockcopolymere A3, das Polyethylen B2 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymere C3 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten thermischen Eigenschaften der Legierungen.

	COC A3 [Gew.-%]	HDPE B2 [Gew.-%]	COC C3 [Gew.-%]	Kühlen		2. Heizen				
				Tm	dHm	Tm	dHm	Tg	Tg <sub>1</sub>	Tg <sub>2</sub>
				HDPE B2		HDPE B2		COC A3	COC C3	
				[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]
10	100	-	-	-	-	-	-	151	-	-
20	70	20	10	75 °	32,9 *	131	24,2	151	+	+
25	70	30	-	111 °	63,1 *	133	56,4	151	-	-
30	87,5	-	12,5	-	-	-	-	147	+	+
	-	100	-	113	223,9	137	216,9	-	-	-
	-	-	100	-	-	-	-	-	30	108

Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit: 20 K/Minute

- \* Tm und Tg nicht aufgetrennt
- + nicht meßbar (Geräteempfindlichkeit zu gering)
- ° maximale Peak (mehrere Peaks)

## Beispiel 9

Mittels des Zweisechneextruders wurden das Cycloolefinblockcopolymere A3, das Polyethylen B2 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymere C3 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Das Granulat wurde nach intensiver Trocknung zur Messung der Fließfähigkeiten verwendet. Diese sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

COC A3 [Gew.-%]	HDPE B2 [Gew.-%]	COC C3 [Gew.-%]	MVI 5 kg/220°C [cm³/10 Minuten]
100	-	-	1,4
70	20	10/e	4,1
70	30	-	8,7
87,5	-	12,5/e	1,5
-	100	-	12,0
-	-	100	4,2

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Beispiel 10

Mittels des Zweischneckenextruders wurden das Cycloolefinblockcopolymer A3, das Polyethylen B2 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymer C3 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Das Granulat wurde nach intensiver Trocknung zu großen Schulterstäben spritzgegossen. Die nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten Kugeldruckhärten.

COC A3 [Gew.-%]	HDPE B2 [Gew.-%]	COC C3 [Gew.-%]	Kugeldruckhärte [N/mm²]
100	-	-	182 <sup>a</sup>
70	20	10/e	122 <sup>b</sup>
70	30	-	112 <sup>b</sup>
87,5	-	12,5/e	180 <sup>a</sup>
-	100	-	50 <sup>c</sup>
-	-	100	142 <sup>b</sup>

Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

Prüfkraft:

<sup>a</sup> 961 N

<sup>b</sup> 358 N

<sup>c</sup> 132 N

#### Beispiel 11

Mittels des Zweischneckenextruders wurden das Cycloolefinblockcopolymer A3, das Polyethylen B2 und z. T. das Cycloolefinblockcopolymer C3 (Phasenvermittler) in verschiedenen Gewichtsverhältnissen nach intensiver Trocknung gemeinsam unter Argonatmosphäre extrudiert und granuliert. Das Granulat wurde nach intensiver Trocknung zu Norm-Kleinstäben spritzgegossen. Die nachstehende Tabelle zeigt die ermittelten Schlagzähigkeiten.

COC A3 [Gew.-%]	HDPE B2 [Gew.-%]	COC C3 [Gew.-%]	Schlagzähigkeit *			
			[J/m]		[kJ/m <sup>2</sup> ]	
			25°C	60°C	25°C	60°C
100	-	-	35,2	35,0	5,9	5,8
70	20	10/e	128,4	153,2	21,0	25,2
70	30	-	36,3	33,8	6,0	5,6
87,5	-	12,5/e	78,6	123,3	12,9	20,2
-	100	-	o.Br.	o.Br.	o.Br.	o.Br.

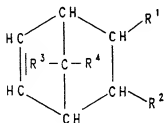
o. Br. ohne Bruch

Auftreffgeschwindigkeit des Hammers: 2,93 m/s

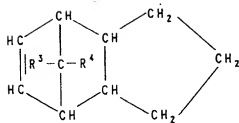
Die mit "e" bezeichneten Versuche sind erfindungsgemäß, die restlichen Vergleichsversuche.

#### Patentansprüche

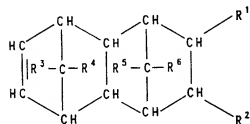
1. Verfahren zur Herstellung einer Polymerlegierung, wobei man feinteilige Cycloolefinpolymere und feinteilige Polyolefine vereinigt und man die Mischung bei erhöhter Temperatur und Einwirken von Scherkräften zu einer Polymerlegierung verarbeitet, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zur Herstellung der Blockcopolymeren 0,1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI



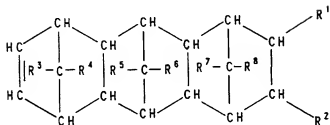
( I ),



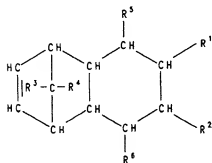
( II ),



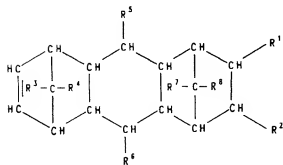
( III ),



( IV ),



( V ),



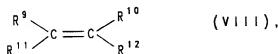
( VI ),

worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $C_1$ - $C_6$ -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, und 0 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII





worin  $n$  eine Zahl von 2 bis 10 ist, und 0 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen Olefins der Formel VIII



worin  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$  und  $\text{R}^{12}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen  $\text{C}_1$ – $\text{C}_6$ -Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von  $-78$  bis  $150^\circ\text{C}$  und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators polymerisiert, welcher aus einem Kokatalysator und einem Metallocen besteht und man bei einer Molekulargewichtsverteilung  $M_w/M_n$  kleiner 2 des sich bildenden Block-Polymeres einmal oder mehrmals die Reaktionsbedingungen derart verändert, daß sich das Monomer-Comonomer-Verhältnis um mindestens 10% verändert oder man zu dem Monomer oder den Monomeren ein weiteres polymerisierbares Monomer der Formeln I–VIII zudosiert, man das erhaltene Blockpolymere isoliert, man 0,1–99 Gew.-Teile mindestens eines Blockcopolymeren, 0–95 Gew.-Teile feinteiliges Polyolefin oder Polyolefine und 0–95 Gew.-Teile eines feinteiligen Cycloolefinpolymer oder -polymeren das, bzw. die mindestens eines der Monomere I, II, III, IV, V, VI oder VII sowie mindestens ein acyclisches Olefin VIII enthält, bzw. enthalten aber kein Blockcopolymer darstellt, bzw. darstellen, vereinigt, wobei die Summe der Polymeren 100 Gew.-Teile beträgt, man gegebenenfalls Additive hinzufügt, mischt und man die Mischung bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Scherkräften zu einer Polymerlegierung verarbeitet.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein feinteiliges aliphatisches Poly-1-olefin als Polyolefin einsetzt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein feinteiliges Polyethylen als Polyolefin einsetzt.

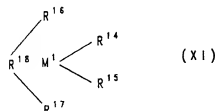
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 1–55 Gew.-Teile mindestens eines Blockpolymeren, 10–80 Gew.-Teile Polyethylen oder Polyethylene und 10–80 Gew.-Teile Cycloolefinpolymer oder -polymere vereinigt und verarbeitet, mit der Maßgabe, daß die Summe der Polymeren 100 Gew.-Teile beträgt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gewichtsverhältnis Polyethylen oder Polyethylene/Blockcopolymer oder Blockcopolymeren von mindestens 1:1 einhält.

6. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man 0–50 Gew.-Teile eines feinteiligen Polyethylen oder mehrerer feinteiliger Polyethylene einsetzt.

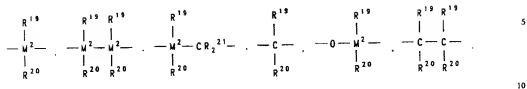
7. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man HDPE als Polyethylen einsetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Polymerisation ein Metallocen der Formel XI



worin

$\text{M}^1$  Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,  $\text{R}^{14}$  und  $\text{R}^{15}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $\text{C}_1$ – $\text{C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Arylgruppe, eine  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{10}$ -Aryloxygruppe, eine  $\text{C}_2$ – $\text{C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $\text{C}_7$ – $\text{C}_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $\text{C}_8$ – $\text{C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,  $\text{R}^{16}$  und  $\text{R}^{17}$  einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom  $\text{M}^1$  eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

$R^{19}$ 

$= BR^{19} = AIR^{19}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO_2, = SO_3, = NR^{19}, = CO, = PR^{19},$  oder  $= P(O)R^{19}$  ist, wobei  $R^{19}, R^{20}$  und  $R^{21}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Fluorarylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -Alkoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_3-C_{10}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{10}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder  $R^{19}$  und  $R^{20}$  oder  $R^{19}$  und  $R^{21}$  jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und  $M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist, einsetzt.

9. Polymerlegierung erhältlich nach dem Verfahren von Anspruch 1.

10. Verwendung der Polymerlegierung gemäß Anspruch 9 als Matrixmaterial für Verbundwerkstoffe oder zur Herstellung von Formkörpern.

- Leerseite -